

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-259083

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

C05G 3/00
C08L 67/04

(21)Application number : 09-062905

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 17.03.1997

(72)Inventor : KAKIZAWA YASUTOSHI

(54) PRODUCTION OF SLOW-ACTING CAPSULE FERTILIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable slow-acting capsule fertilizer enabling control of release amount and release period thereof, capable of applying a sufficient amount of fertilizer at a time, without causing decomposition of a fertilizer-coating material and remaining in environment, free from prevention of germination and growth and capable of readily encapsulating and provide a method for producing the capsule fertilizer.

SOLUTION: This method for producing slow-acting capsule fertilizer comprises passing one or more biodegradable strings through a tube composed of a biodegradable polymer, then packing fertilizer into the tube, cutting the tube at arbitrary intervals and fusing the tube. This slow-acting capsule fertilizer is produced by the producing method and in the fertilizer, one or more biodegradable strings are passed through the tube composed of the biodegradable polymer.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259083

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int. CL⁹

C 0 5 G 3/00

C 0 8 L 67/04

識別記号

1 0 3

P 1

C 0 5 G 3/00

C 0 8 L 67/04

1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-62905

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月17日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 植澤 保利

千葉県千葉市稲毛区国生町818-3-404

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 緩効性カプセル肥料の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、肥料の放出量及び放出期間の制御が可能で充分な量の肥料を一度に施肥することができ、しかも肥料被覆材が分解して環境中に残留することがなく、その被覆材による発芽・発育阻害がなく、容易にカプセル化できる生分解性緩効性カプセル肥料、及びその製造法を提供することにある。

【解決手段】 生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通し、次いでチューブ内に肥料を充填後、任意の間隔でチューブを切断、融着すること、を特徴とする緩効性カプセル肥料の製造法、及び該製造法により製造された、生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通した緩効性カプセル肥料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通し、次いでチューブ内に肥料を充填後、任意の間隔でチューブを切断、融着することとを特徴とする緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項2】 生分解性ポリマーが、乳酸系ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項3】 乳酸系ポリマーが、触媒を失活処理させた乳酸系ポリマーであることを特徴とする請求項2に記載の緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項4】 乳酸系ポリマーが、乳酸成分、ジカルボン酸成分、ジオール成分を必須成分とすることを特徴とする請求項2又は3に記載の緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項5】 生分解性ポリマーに無機物及び/または有機物を含有させることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造方法。

【請求項6】 分解性の紐が、セルロース、レーヨン、木綿、又はポリビニルアルコールから成ることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項7】 肥料が、熔融状、スラリー状或いは液状であることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造法。

【請求項8】 請求項1〜7のいずれか1つに記載の製造法により製造された、生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通した緩効性カプセル肥料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は肥料と生分解性ポリマーのフィルムからなる緩効性カプセル肥料の製造法に関するものである。本発明の緩効性カプセル肥料は、成形が容易で、溶出制御に優れ、植物の根焼けを起こすことがない。また、本発明の緩効性カプセル肥料は徐々に肥料を放出し、生分解性ポリマーは分解され、消失される。また生分解性ポリマーとして乳酸系ポリマーを使用したときには、生分解によって発生する有機酸の作用によって、雑菌の繁殖も抑制する優れた効果を有する。

【0002】

【従来の技術】従来から農地に施肥を行う方法として、播種時に散布、埋設することが行われ、更に必要に応じ追肥が行われる。特に、尿素、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、硫酸カリウム等の水溶性の肥料の場合、散水、雨水等によって、肥料が流出する為、追肥の必要性が高い。また、比較的長期間に栽培を行う場合、一度に多量の施肥を行うことができないために、播種時の肥料のみでは不

足し追肥を必要とする。

【0003】その改良として、スチレン等の熱可塑性ポリマーの水性エマルジョンとメラミン樹脂とを主成分とする材料で被覆された緩効性肥料（特公平3-46430）、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体とポリオレフィンとの複合材で被覆された緩効性肥料（特公平2-23515号公報）、もしくはエチレン・一酸化炭素共重合体で被覆された緩効性肥料（特公平2-23516号公報）、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）で被覆された緩効性肥料（特公平2-23517号公報）、ポリアルキレンカルボキシレートで被覆された緩効性肥料（特開平8-157290号公報）等が知られている。

【0004】スチレン等の熱可塑性ポリマーの水性エマルジョンとメラミン樹脂とを主成分とする材料で被覆された緩効性肥料は安価で、一般に広く販売されている。これらは播種後、散布された水や湿度によって肥料部分は徐々に膨潤崩壊するが、被覆部分は分解性がなく、安定なために環境中に長く残留する欠点を有する。またエチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体とポリオレフィンとの複合材で被覆された緩効性肥料、もしくはエチレン・一酸化炭素共重合体で被覆された緩効性肥料でも同様の欠点を有する。

【0005】ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）或いはポリアルキレンカルボキシレートで被覆された緩効性肥料では、播種後、散布された水や湿度によって肥料部分は徐々に溶解徐放され、被覆部分は微生物等により生分解され、環境中にポリマーも残留しない利点を有する。

【0006】一方、これらの緩効性肥料は、いずれも、粒状肥料に被覆材料を溶剤等により液状化した溶液を噴霧し、被覆後、熱風流により乾燥し、製造されている。しかしながら、このような被覆方法では被覆の均一性に欠け、肥料の安定した放出制御効果が得られず、また、製造プロセスも被覆材料が被覆装置に付着したり、生産性に劣る欠点を有する。

【0007】また、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）或いはポリアルキレンカルボキシレートなどのポリマーはクロロホルム、ジクロロエタン等の溶剤にしか溶解しないため、製造する上で環境上の問題がある。その他に、生分解を受けるポリマーとして上市されている一つとして、ポリエチレンに澱粉をブレンドしたものが、市販で広く知られている。しかしながら、このようなブレンド樹脂は、澱粉等の微生物によって分解する部分が消失した後に、残存した非生分解性部分が、環境中に残存する問題点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、肥料の放出量及び放出期間の制御が可能で充分な量の肥料を一度に施肥することができ、しかも肥

料被覆材が分解して環境中に残留することがなく、その被覆材による発芽・発育阻害がなく、容易にカプセル化できる生分解性緩効性カプセル肥料、及びその製造法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、生分解性ポリマーをチューブ状に成形後、その中に、肥料の溶出口となる分解性の紐を挿入し、次いで肥料を充填後、融着、切断することにより、得られたカプセルの溶出口となる溶出紐が分解性を有することから、肥料の放出時間を制御でき、更に播種後にカプセルは分解、消失して環境中に悪影響を与えないばかりか、肥料の溶出口となる溶出紐の太さ、本数や材質などにより、また、厚みの異なる生分解性ポリマーから成るチューブ製カプセルを用いることにより、肥料の放出性をきめ細かく制御できること、さらに乳酸系ポリマーを使用したときには分解により生じる有機酸により雑菌の繁殖を抑制できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、(1) 生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通し、次いでチューブ内に肥料を充填後、任意の間隔でチューブを切断、融着することと特徴とする緩効性カプセル肥料の製造法、

【0011】(2) 生分解性ポリマーが、乳酸系ポリマーであることを特徴とする(1)に記載の緩効性カプセル肥料の製造法、(3) 乳酸系ポリマーが、触媒を失活処理させた乳酸系ポリマーであることを特徴とする(2)に記載の緩効性カプセル肥料の製造法、

【0012】(4) 乳酸系ポリマーが、乳酸成分、ジカルボン酸成分、ジオール成分を必須成分とすることを特徴とする(2)又は(3)に記載の緩効性カプセル肥料の製造法、(5) 生分解性ポリマーに無機物及び／または有機物を含有させることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造方法、

【0013】(6) 分解性の紐が、セルロース、レーヨン、木綿、又はポリビニルアルコールから成ることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造法、(7) 肥料が、溶融状、スラリー状或いは液状であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載の緩効性カプセル肥料の製造法、及び、

【0014】(8) 上記の(1)～(7)のいずれか1つに記載の製造法により製造された、生分解性ポリマーから成るチューブに、1本以上の分解性の紐を通した緩効性カプセル肥料である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用される生分解性ポリマーとしては、特に限

定されるものでないが、脂肪族ポリエステル、澱粉系天然高分子、キトサン系天然高分子等、生分解性プラスチックハンドブック(生分解性プラスチック研究会編1995年5月26日発行)の28頁に記載されているポリマーや、脂肪族ポリエステルアミド、酢酸セルロース等が挙げられ、その幾つかは既に上市されている。このようなポリマーは、一般に生分解性を持つことが知られ、好気性条件下では炭酸ガスや水に、嫌気性条件下ではメタンに完全に分解される。

【0016】とりわけ、脂肪族ポリエステルの中で、ジカルボン酸成分とジオール成分から合成されるポリエステルや、乳酸成分を主体として合成される乳酸系ポリマーは、いずれも水溶性が低く、水に溶けて溶出したり、内包された肥料を不用意に漏出させることなく、しかも、乳酸系ポリマーでは分解過程で発生する乳酸の作用によって、目的としない雑菌等の繁殖を抑制する効果を有する。

【0017】脂肪族ポリエステルの中で、微生物産生のポリエステルは、微生物による分解性に優れるが、製造工程中で微生物の破片等がポリマー中に混入するため、溝内のフィルムを作製することが難しく、また、澱粉系高分子で澱粉にポリビニルアルコールをブレンドしたものは、生分解性は比較的良好であるが、耐水性に劣るため、使用に制限を受ける。

【0018】本発明に用いられるジカルボン酸成分とジオール成分から合成される脂肪族ポリエステルの製造方法としては、ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化触媒の存在下、減圧条件で、脱水、脱グリコールを行い、重縮合させる方法、特開平7-172425号公報に開示されているようなジカルボン酸成分とジオール成分とを触媒の存在下、脱水剤の使用条件、減圧条件で、脱水、脱グリコールを行い、重縮合させる方法等により製造することができる。脂肪族ポリエステルの種類は特に問わないが、良好な成形性を得るために、重畳平均分子量は3,000～400,000で、融点50～130℃であるものが適している。

【0019】次に本発明に用いられる乳酸系ポリマーについて説明する。本発明に用いられる乳酸系ポリマーの種類は特に問わないが、良好な成形性を得るために、重畳平均分子量は3,000～400,000で、融点50～200℃であるものが適している。短期間の放出効果を得るには、分子量は3,000～30,000で、融点50℃～160℃であるものが適している。長期間の放出効果を得るためには、分子量は30,000～400,000で、融点100～200℃であるものが適している。

【0020】本発明で言う乳酸系ポリマーとは、乳酸成分を乳酸系ポリマー中に30重量%以上含有するものを意味する。具体的には乳酸系ポリマーは、乳酸成分の単独重合体、乳酸成分と他のモノマー成分及びポリマー成

分との共重合体、乳酸系ポリマーと生分解性ポリマーや澱粉等とのブレンド物を指す。乳酸成分と他のモノマー成分およびポリマー成分との共重合体の具体例としては、乳酸成分と、ヒドロキシカルボン酸成分、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル成分、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、またはセルロース誘導体との共重合体が挙げられる。

【0021】乳酸成分としては乳酸及び乳酸の環状二量体のラクチドが挙げられる。乳酸は、光学活性を有するモノマーで、L-乳酸、D-乳酸が存在する。また、ラクチドには、L-ラクチド、D-ラクチド、MESO-ラクチドの異性体がある。そのため、乳酸系ポリマーはこれら二種の乳酸、三種のラクチドを組み合わせることでより好ましいポリマー特性を表現できる。

【0022】特に、本発明の乳酸系ポリマーでは、高い耐熱性を表現するためには、乳酸として、光学活性は高い方が好ましい。具体的には乳酸として、総乳酸中、L体或いはD体が70重量%以上含まれることが好ましい。更に優れた耐熱性を得るためには、乳酸としてL体或いはD体が85重量%以上含まれることが好ましい。

【0023】また、ラクチドについてもL-ラクチドD-ラクチド或いはD-ラクチドを総ラクチド中、70重量%以上含むことが好ましい。更に優れた耐熱性を得るためには、L-ラクチド或いはD-ラクチドの含量は、総ラクチド中、85重量%以上である。商業的にはL-乳酸の方が発酵合成により安価で高純度のものが得られるため、乳酸系ポリマーの乳酸としてはL-乳酸を、ラクチドとしてはL-ラクチドを使用することが有利である。

【0024】乳酸成分と共重合させるモノマー成分のヒドロキシカルボン酸成分としては、グリコール酸、ジメチルグリコール酸、β-ヒドロキシプロパン酸、α-ヒドロキシ酪酸、β-ヒドロキシ酪酸、γ-ヒドロキシ酪酸、α-ヒドロキシ吉草酸、β-ヒドロキシ吉草酸、γ-ヒドロキシ吉草酸、δ-ヒドロキシ吉草酸、δ-ヒドロキシメチル吉草酸、α-ヒドロキシカプロン酸、β-ヒドロキシカプロン酸、γ-ヒドロキシカプロン酸、δ-ヒドロキシカプロン酸、ε-ヒドロキシカプロン酸、ε-ヒドロキシメチルカプロン酸等から選ばれる少なくとも一種以上の成分からなることが好ましい。

【0025】また、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル成分としては、グリコリド、β-メチル-δ-バレロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ウンデカラクトン、ε-カプロラクトン、パラジオキサノン等から選ばれる少なくとも一種以上の成分からなることが好ましい。

【0026】次に乳酸系ポリマーの製造方法について説明する。本発明に言う乳酸系ポリマーが、乳酸成分の単独重合体である場合は、Polymer, 20巻、1459頁(1979年)に見られるように、ラクチドを開

環重合触媒の存在下で開環重合した後、或いは特開平6-172502号公報に開示されているように、溶剤の共存下で、乳酸を直接重合した後、残留揮発成分、とりわけ残留ラクチドを除去して製造される。

【0027】また本発明に言う乳酸系ポリマーが、乳酸成分と、他のヒドロキシカルボン酸成分或いはヒドロキシカルボン酸の環状エステル成分との共重合体の場合には、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸成分を直接重合することにより、或いはラクチドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル成分を、触媒の存在下に重合することにより得られ、好ましくは、その後、残留揮発成分、とりわけ残留ラクチドを除去して製造される。

【0028】特に本発明の乳酸系ポリマーが、乳酸成分と、他のヒドロキシカルボン酸成分或いはヒドロキシカルボン酸の環状エステル成分との共重合体である場合は、該共重合体中の乳酸成分が40重量%以上であると、得られた樹脂の強度が高く、透明度も高い。

【0029】次に、乳酸系ポリマーが、乳酸成分、ジカルボン酸成分とジオール成分を必須成分としてなる共重合体である場合は、得られた成形品が疎水性であり、高い柔軟性を付与する上で好ましい。

【0030】この乳酸成分とジカルボン酸成分とジオール成分を必須成分としてなる乳酸系ポリマーとは、具体的には、乳酸成分をその共重合体中に30重量%以上含有し、ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルを70重量%未満含有する共重合体が挙げられる。その製法は問わないが、ジカルボン酸成分とジオール成分から成るポリエステルとラクチドとを開環重合触媒の存在下で共重合やエステル交換反応させた後、或いは特開平7-172425号公報に開示されているように乳酸とジカルボン酸成分とジオール成分とを触媒や溶剤の共存下で、脱水、脱グリコールによる縮重合させた後、残留揮発成分、とりわけ残留ラクチドを除去して製造される。

【0031】さらに、ラクチドを原料として得られたポリ乳酸や、乳酸を溶剤の共存或いは非存在下に縮重合して得られたポリ乳酸と、ジカルボン酸成分とジオール成分から成るポリエステルとをエステル交換触媒の共存下でエステル交換させた後、残留揮発成分、とりわけ残留ラクチドを除去して製造される。

【0032】更に、前記の乳酸系ポリマーを製造する時に使用されるジカルボン酸成分とジオール成分から成るポリエステルは、ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化触媒の存在下、減圧条件下で脱水、脱グリコールを行い縮重合させる方法、特開平7-172425号公報に開示されているようなジカルボン酸成分とジオール成分とを触媒の存在下、脱水剤の使用条件下で脱水、脱グリコールを行い縮重合させる方法等により製造することができる。

【0033】乳酸成分と共重合させるジカルボン酸成分

とジオール成分については、特に制約はないが、具体的にはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等から選ばれる少なくとも一種以上のジカルボン酸成分と、炭素数2～10のジオール、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、オクタンジオール、

【0034】ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブタンジオール、3-ヒドロキシビバリルビバレート等から選ばれる少なくとも一種以上のジオール成分が挙げられる。

【0035】乳酸系ポリマーが乳酸成分とジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルを含む共重合体の場合、カルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルの割合は特に問わないが、該ポリエステルの割合が高くなるに従い、柔軟性が増し、その数十重量%の共重合体はポリプロピレンやポリエチレン相当の柔軟性となり、本発明に使用されるチューブとして好ましい特性を有する。

【0036】芳香族ポリエステルについては、J. APPLIED POLYMER SCIENCE, 26巻, 441(1981年)に述べられているように、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸成分の両者を原料にしたポリエステルでも、酵素による分解を受けて生分解性を持つことが知られ、本発明に用いる乳酸系ポリマーについても、ジカルボン酸成分として、芳香族系のものも使用可能である。

【0037】芳香族ジカルボン酸成分を少量含有したポリエステルは、強度が向上するが、その添加量が多くなると、脂肪族ジカルボン酸を用いた時に比べ、生分解性が低下する傾向があり、必要とされる成形品の強度と生分解性能のバランスにおいて、その添加量は決定されるべきである。

【0038】乳酸系ポリマーの熔融混練や熔融成形時での熱安定性や貯蔵安定性を向上させるためには、特に、乳酸系ポリマー中の残留ラクチド、乳酸、そのオリゴマー等の酸成分を低減することが効果的である。その低減方法としては、乳酸系ポリマーの製造工程の後に付けられた脱揮槽、フィルムエバポレーター、ペント付押出機等の脱揮装置を用いて除去するか、溶剤抽出法より除去するか、アルコール、ケトン、炭化水素等の溶剤を用いて、溶解させずに、浸漬或いは分散後に抽出除去することができる。

【0039】また、乳酸系ポリマー製造時に使用する重合触媒を重合反応後に失活処理することにより、乳酸系ポリマー中のラクタイド、乳酸、そのオリゴマー等の酸

成分を低減させることができる。重合触媒の失活処理は、乳酸系ポリマーの製造工程の末期や製造後に、触媒失活剤の添加やその接触により該ポリマー中の触媒と反応させて達成できる。重合触媒の失活剤としては、酸性リン酸エステル類、キレート剤が特に好ましい。

【0040】重合触媒の失活剤として用いるキレート剤には、有機系キレート剤と無機系キレート剤がある。有機系キレート剤は、吸湿性が少なく、熱安定性に優れる。使用できる有機系キレート剤としては、特に、限定されないが、アミノ酸、フェノール類、ヒドロキシカルボン酸、ジケトン類、アミン類、オキシム、フェナントロリン類、ビリジン化合物、ジチオ化合物、配位原子としてN含有フェノール、配位原子としてN含有カルボン酸、ジアゾ化合物、チオール類、ポルフィリン類等が挙げられる。

【0041】具体的には、アミノ酸としてはグリシン、ロイシン、アラニン、セリン、 α -アミノ酪酸、アセチルアミノ酢酸、グリシルグリシン、グルタミン酸など、フェノール類としてはアリザリン、 ϵ -ブチルカチコール、4-イソプロピルトロポロン、クロモトローブ酸、タイロン、オキシム、没食子酸プロピルなど、ヒドロキシカルボン酸としては酒石酸、蔞酸、クエン酸、クエン酸モノオクチル、ジベンゾイル-D-酒石酸、ジバタールオイル-D-酒石酸等。

【0042】ジケトン類としてはアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、トリフルオールアセチルアセトンなど、アミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、チオジエチルアミン、トリエチレントトラミン、トリエタノールアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど、オキシムとしてはジメチルグリオキシム、 α , α -フリルジオキシム、サリチルアルドキシム等。

【0043】フェナントロリン類としてはネオクブロイン、1, 10-フェナントロリンなど、ビリジン化合物としては2, 2'-ビビリジン、2, 2', 2''-テルビリジンなど、ジチオ化合物としてはキサントゲン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、トルエン-3, 4-ジチオール等、配位原子N含有フェノールとしては o -アミノフェノール、オキシム、ニトロソR塩、2-ニトロソ-5-ジメチルアミノフェノール、1-ニトロソ-2-ナフトール、8-セレンキノリン等。

【0044】配位原子N含有カルボン酸としてはキナリン酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、アニリン二酢酸、2-スルホアニリン二酢酸、3-スルホアニリン二酢酸、4-スルホアニリン二

10

20

30

40

50

酢酸、2-アミノ安息香酸-N、N-二酢酸、3-アミノ安息香酸-N、N-二酢酸、4-アミノ安息香酸-N、N-二酢酸、メチルアミン二酢酸、β-アラニン-N、N-二酢酸。

【0045】β-アミノエチルスルホン酸-N、N-二酢酸、β-アミノエチルホスホン酸-N、N-二酢酸など、ジアゾ化合物としてはジフェニルカルバゾン、マグネソン、ジチゾン、エリオクロムブラックT、4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシン、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなど、チオール類としてはチオオキシシン、チオナリド、1, 1, 1-トリフルオロ-4-(2-チエニル)-4-メルカプト-3-ブテン-2-オン、3-メルカプト-p-クレゾール等、

【0046】ポルフィリン類としてはテトラフェニルポルフィン、テトラキス(4-N-メチルピリジル)ポルフィン等、その他としてクペロン、ムレキシド、ポリエチレンイミン、ポリメチルアクリロイルアセトン、ポリアクリル酸等及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0047】なかでも、効率よく乳酸系ポリマー中に含まれる触媒の金属イオンと配位結合し、ポリマー末端の切断を抑制する有機系キレート剤としては、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン二酢酸、テトラエチレンペンタミン、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸等の配位原子N含有カルボン酸、

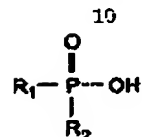
【0048】酒石酸、ジベンゾイル-D-酒石酸、ジパラトルオイル-D-酒石酸、クエン酸、クエン酸モノオクタール等のヒドロキシカルボン酸が挙げられる。特に、上記の配位原子N含有カルボン酸は熱安定性や貯蔵安定性に優れ、ヒドロキシカルボン酸は着色が少ない特徴を有している。

【0049】無機系キレート剤は、吸湿性が高く、吸湿すると、効果なくなるため、取り扱いに注意を要する。具体的には、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等のリン酸類を挙げることができる。

【0050】また、酸性リン酸エステル類は、乳酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断を抑制する効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸等及びその混合物を指すもので、次にその一般式を示す。

【0051】

【化1】



【0052】(式中、R₁はアルキル基又はアルコキシル基、R₂はアルキル基又はアルコキシル基又はヒドロキシル基を示す。)

【0053】具体的には、酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノペンチル、リン酸ジペンチル、リン酸モノヘキシル、リン酸ジヘキシル、リン酸モノオクタール、リン酸ジオクタール、リン酸モノ2-エチルヘキシル、リン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸モノデシル、

【0054】リン酸ジデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジイソデシル、リン酸モノウンデシル、リン酸ジウンデシル、リン酸モノドデシル、リン酸ジドデシル、リン酸モノテトラデシル、リン酸ジテトラデシル、リン酸モノヘキサデシル、リン酸ジヘキサデシル、リン酸モノオクタデシル、リン酸ジオクタデシル、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノベンジル、リン酸ジベンジル等、

【0055】ホスホン酸エステルとしては、ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチル、ホスホン酸モノプロピル、ホスホン酸モノイソプロピル、ホスホン酸モノブチル、ホスホン酸モノペンチル、ホスホン酸モノヘキシル、ホスホン酸モノオクタール、ホスホン酸モノエチルヘキシル、ホスホン酸モノデシル、ホスホン酸モノイソデシル、ホスホン酸モノウンデシル、ホスホン酸モノドデシル、ホスホン酸モノテトラデシル、ホスホン酸モノヘキサデシル、ホスホン酸モノオクタデシル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノベンジル等、

【0056】アルキルホスホン酸としては、モノメチルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、モノエチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、モノプロピルホスホン酸、ジプロピルホスホン酸、モノイソプロピルホスホン酸、ジイソプロピルホスホン酸、モノブチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸、モノペンチルホスホン酸、ジペンチルホスホン酸、モノヘキシルホスホン酸、ジヘキシルホスホン酸、イソオクタールホスホン酸、ジオクタールホスホン酸、モノエチルヘキシルホスホン酸、ジエチルヘキシルホスホン酸、モノデシルホスホン酸、ジデシルホスホン酸、

【0057】モノイソデシルホスホン酸、ジイソデシルホスホン酸、モノウンデシルホスホン酸、ジウンデシルホスホン酸、モノドデシルホスホン酸、ジドデシルホスホン酸、モノテトラデシルホスホン酸、ジテトラデシル

ホスホン酸、モノヘキサデシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、モノオクタデシルホスホン酸、ジオクタデシルホスホン酸などや、モノフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、モノベンジルホスホン酸、ジベンジルホスホン酸等、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0058】酸性リン酸エステル類は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリマーとの反応性に優れる。なかでも酸性リン酸エステルは触媒の失活に大きな効果を示す。

【0059】更に、重合触媒の失活処理に用いるキレート剤及び／又は酸性リン酸エステル類の添加量は、その種類、乳酸系ポリエステル中に含まれる触媒の種類、量によって異なるが、乳酸系ポリエステル100重量部に対して、0.001～5重量部を添加することが好ましい。いずれのキレート剤、酸性リン酸エステル類もポリマー鎖の切断を最小に抑えることができ、また、有機系キレート剤、無機系キレート剤、酸性リン酸エステル類を混合して使用しても差し支えない。

【0060】しかしキレート剤や酸性リン酸エステル類を過剰に添加すると、貯蔵中に乳酸系ポリエステル鎖が切断され、低分子量化、低粘度化して、本発明の性能が得られないことがあるため、適正量を添加する必要がある。

【0061】重合触媒の失活処理後の乳酸系ポリマー中のラクタイド、乳酸、そのオリゴマー等の酸成分の低減方法としては、重合触媒の失活処理後に取り付けられた脱揮槽、フィルムエバポレーター、ベント付押出機などの脱揮装置を用いて除去するとか、良溶媒に溶解後、貧溶剤中に析出させることによって除去するとか、アルコール、ケトン、炭化水素などの溶剤を用いて、溶解させずに、浸漬或いは分散後抽出して除去することができる。

【0062】また、乳酸系ポリマーの触媒失活方法としては、乳酸系ポリマーに含有されている触媒を除くことが効果的である。その方法としては、公知の方法、例えば特開平8-34844号公報、特開平8-109250号公報などに開示されているように、乳酸系ポリマーを有機溶剤に溶解後、酸性物質及び水と接触させ、有機層を分離して触媒を除去し、失活させることもできる。

【0063】本発明の乳酸系ポリマーを用いた場合、得られるポリマーの分子量を調整することによって分解時間、即ち、肥料効果を調節できる。また、乳酸および乳酸のオリゴマーまたはラクチドのポリマー中の残留量を多くすることにより分解時間を短くすることが可能である。その他、可塑剤、無機物、有機物及び、澱粉のような生分解性ポリマーを加えても分解時間を調節することが出来る。

【0064】本発明に使用する可塑剤としては、肥料としての安全性の高いものが好ましく、ポリエステル、エ

ホキン誘導体、フタル酸エステル、ポリエーテル等の可塑剤が好ましく、具体例としては、アセチルクエン酸トリブチル、クエン酸トリブチル、グリセリントリアセテート、グリセリントリプロピオネート、トリエチレングリコールジカブレート、トリエチレングリコールジカブレート、フタル酸ジエチル、フタル酸ジノクチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジシクロヘキシル、セバシン酸ジブチル、アゼライン酸ジヘキシル、アゼライン酸ジノクチル、アジピン酸ジノクチル、脂肪酸のエポキシ誘導体、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0065】無機物、有機物としては、安全性の高いものが好ましく、具体的には、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、ケイソウ土、パーライト、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、グラスファイバー等の非水溶性無機物、石灰、硝酸ソーダ、硝酸カルシウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸三カリウム等の水溶性無機物。

【0066】或いは木粉、活性炭、ヤシ殻、胡楊粉、コンニャク、芝生等の草類等の非水溶性有機物、澱粉、セルロース、レーヨン、ポリビニルアルコール、アミロース、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、アセテート、ポリエチレンオキサライド、ポリヘプチド等の水溶性有機物を挙げることができる。上記の水溶性無機物及び水溶性有機物のブレンド量は生分解性ポリマーに対し、1～80%、好ましくは5～60%である。

【0067】非水溶性無機物を生分解性ポリマーにブレンドしたものは、チューブ作製の際の延伸時に微細孔ができ、得られた緩効性カプセル内の肥料の放出速度を調節できる。そのときの孔径は無機物の種類、粒径の大きさにより異なるが、粒径の微細な無機物を使用したときには、0.01～0.1μmの微細孔を得ることができる。その様な微細な孔径でも生分解性ポリマーは水との親和性があるため、水はカプセル内に進入していく。無機物の粒径の大きなものを使用したときには、1mm程度の孔径のものも得ることができる。

【0068】非水溶性有機物をブレンドしたものは、その種類により分解性が異なるため、得られた緩効性肥料カプセルの分解性を制御できる。このときも、非水溶性有機物の種類、粒径の大きさにより、0.01μm～1mmの孔径のものも得ることができる。また水溶性無機物及び水溶性有機物は水に溶解するため、水の接触により、容易に緩効性肥料カプセルに孔が開きカプセル内の肥料を放出できる。従って、水溶性無機物及び水溶性有機物の種類、ブレンド量、形状、大きさ等により、孔径を色々変えカプセル内の肥料の放出速度をきめ細かく調節できる。

【0069】次に、この緩効性カプセル肥料の製造方法

10

20

30

40

50

について述べる。本発明の緩効性カプセル肥料は、生分解性ポリマーのチューブ内に肥料及び、肥料の溶出口となる溶出紐を導入し任意の間隔で溶着切断することを特徴とする。特に、生分解性ポリマーのチューブに肥料を注入するには、このチューブをポリマーペレット原料からインフレーション法により製造しながら、製造されたチューブ内に肥料物質を単独又は混合物として、或いは適度の温度と水分を与えてスラリー状や液状として、肥料の溶出口となる溶出紐と共に導入する。

【0070】肥料及び、肥料の溶出口となる溶出紐等の入ったポリマーフィルムは冷空気或いは冷水にて冷却されながら延伸され、熱収縮作用により径2～15mmのチューブになり、これを肥料が固化する前にチューブをそのままの状態、或いは3～30mm間隔で、熱板接着、超音波接着、高周波接着を行い、肥料をポリマーチューブ内にカプセル状に孤立状態にならしめ、溶接部を切断する。このポリマーのチューブは押出機で得られたフィルムをチューブ状にヒートシールして作製しても良い。

【0071】肥料の徐放時間は、肥料の溶出口となる溶出紐の材質、形状、太さ、本数に大きく左右される。その他に、肥料の種類、生分解性ポリマーの種類、カプセルのサイズ、形状、厚みによっても制御され、さらに、生分解性ポリマーから成るカプセルの厚みの異なるカプセルや、材質、太さ、本数等の異なる肥料の溶出紐を混合することにより制御される。

【0072】さらに、生分解性ポリマーの分子量、残留モノマーや、可塑剤、無機物、有機物、澱粉等の生分解性ポリマーに含まれる成分によっても制御される。特に、肥料の溶出口となる溶出紐を細く、本数を少なく、しかも、生分解性ポリマーのカプセルを厚く、分子量を高くし、かつ残留モノマー、可塑剤等の含有量を少なくすることにより、長期間徐放性を有する緩効性肥料となる。一般にカプセルの厚みは0.01mm～0.5mmが好ましい。

【0073】肥料の溶出口となる溶出紐の材質としては、生分解性を有するもので、セルロース、レーヨン、木綿、ポリビニルアルコール等から選ばれた一種以上の材質が好ましい。また、形状としては、断面が、円形、楕円形、星形、半円形等挙げられる。さらに、太さとしては0.01mm～5mm、好ましくは0.1mm～2mmである。

【0074】肥料を包含する生分解性ポリマーには、肥料が意図に反した漏出をしないように孔が開かないようにすることが必要であるが、逆に積極的に孔を開けたり、チューブを不織布状にして漏出速度を調節することもできる。

【0075】また、本発明に使用の肥料の溶出口となる溶出紐の代わりに、それと同様の材質、例えばセルロース、レーヨン、木綿、ポリビニルアルコール等の一種以

上を粉末状、顆粒状、糸状等にして生分解性ポリマーに溶融ブレンドして、使用しても良い。

【0076】本緩効性肥料中の肥料としては特に種類を問わず、有機及び無機の肥料に使用できる。生分解性ポリマーと肥料とを混練して緩効性肥料を作る場合、一般に水溶性が高く追肥が必要な無機肥料が適している。具体的には枯粕、魚肥、石灰、尿素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、リン酸カリウム等が挙げられる。

【0077】特に生分解性ポリマーが分解し有機分となることから無機肥料との組み合わせが有効である。リン酸質、炭酸質、硫酸質、窒素質、マグネシウム質、カルシウム質、カリ質を含むことが好ましく、特にリン酸質、窒素質、カリ質を含むことが好ましく、リン酸塩、塩基性窒素、硝酸性窒素、カリ塩を含むものが好ましい。具体的な例として、硝酸カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、及びこの混合物やこれらの物質を含むものが挙げられる。

【0078】本発明の緩効性肥料には、必要に応じて目的植物の生育に悪影響を及ぼさない範囲で農薬類を加えることができる。農薬類については種類を問わないが、具体的には殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物成長調節剤等、また目的植物の成長を促す目的で土壌改良剤(材)等を加えても良い。

【0079】殺菌剤としては、特に種類を問わないが具体的には、銅剤、イオウ剤、フェノール剤、キノロン剤、および抗生物質等が挙げられる。殺虫剤も特に種類を問わないが、具体的には、有機燐系、有機リン系殺虫剤等が挙げられる。また除草剤としては、具体的には、フェノール系、カーバメート系、ウレア系、トリアジン系殺草剤等が挙げられる。植物成長調節剤としては、発芽促進剤、発根促進剤、伸長抑制剤等が挙げられる。土壌改良剤(材)は、具体的には、泥炭、木炭、パーミキュライト、バーライト等が挙げられる。

【0080】本発明の緩効性肥料中に加える農薬類、土壌改良剤(材)の量については、特に限定はないが、農薬類は緩効性肥料中の重量の30%以下が好ましい。土壌改良剤(材)は緩効性肥料の重量の20%以下が好ましい。

【0081】本発明の緩効性肥料が適用可能な植物は、特にその種類は問わないが、具体的には、米、麦、黍等の穀類、大豆、小豆等の豆類、ゴボウ、大根、人参、ビート等の根菜類、ホウレン草、小松菜、キャベツ等の葉菜類、ピーマン、キュウリ、トマト、茄子、いちじ、すいか等の果菜類や、ひまわり、すずき、芝、コスモス等が挙げられる。

【0082】本発明の緩効性肥料の土壌への適用方法は、生分解性ポリマーの中で、脂肪酸ポリエステル、と

りわけ乳酸系ポリマーは、水溶性でないため、土壤上に置いて、緩効性肥料の崩壊を早めることはなく安定に使用できる。しかもこのカプセル肥料は、肥料がカプセル中に完全に内包されているため、根焼けの心配がなく、多量の肥料を一度に散布することができる。

【0083】施肥時期については、特に限定されず、播種時、苗の植え替え時等いつでも使用できる。本発明の緩効性カプセル肥料は肥料の溶出口となる溶出紐の材質、太さ、本数、或いは本カプセルの形状、サイズ、生分解性ポリマーカプセルの厚み、分子量、残存モノマー、可塑剤の含有量他、有機物、無機物の添加により包

含肥料の放出時期及び放出期間が任意に制御可能である。

【0084】このため、適用できる徐放期間は1週間～2年間が可能である。実際の徐放期間は、適用する植物種によるが、穀類および豆類は通常6カ月～1年間、根菜類および果菜類は通常2～6カ月、葉菜類、花き類は通常1～4カ月が好ましい。

【0085】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、もとより、ここで記載の肥料種、乳酸系ポリマーまたは添加剤の種類および配合比率、植物のみに限定されることなく広い範囲で使用可能である。なお、例中の部、％は特に記載ない限り全て重量基準である。

【0086】【参考例1】ポリエステル（イソフタル酸5モル％、コハク酸35モル％、アジピン酸10モル％、エチレングリコール25モル％、ネオペンチルグリコール25モル％、重量平均分子量58,000（ポリスチレン換算））15部と、L-ラクチド85部と、トルエン15部とを反応釜に仕込み、不活性ガス雰囲気下で、175℃で1時間それらを溶融混合し、オクタン酸錫を0.03部加えて、同温度で6時間反応させた後、200℃に昇温し、5 Torrの減圧下で脱揮し、ペレット化した。得られた乳酸系ポリマーの重量平均分子量は158,000（ポリスチレン換算）であった。

【0087】【参考例2】ポリエステル（セバシン酸50モル％、エチレングリコール30モル％、1,6-ヘキサジオール20モル％、重量平均分子量55,000（ポリスチレン換算））30部と、L-ラクチド68部と、D-ラクチド2部と、トルエン15部とを反応釜に仕込み、不活性ガス雰囲気下で、175℃で1時間それらを溶融混合し、オクタン酸錫を0.03部加えて、同温度で6時間反応させた後、リン酸モノデシルとリン酸ジデシルとの混合物を0.1部加え、更に30分間反応させ、次いで200℃に昇温し、5 Torrの減圧下で脱揮し、ペレット化した。得られた乳酸系ポリマーの重量平均分子量は139,000（ポリスチレン換算）であった。

【0088】【参考例3】ポリエステル（コハク酸50

モル％、エチレングリコール35モル％、ネオペンチルグリコール15モル％、重量平均分子量54,000（ポリスチレン換算））20部と、L-ラクチド78部と、D-ラクチド2部と、トルエン15部とを反応釜に仕込み、不活性ガス雰囲気下で、175℃で1時間それらを溶融混合し、オクタン酸錫を0.03部加えて、同温度で6時間反応させた後、エチレンジアミン四酢酸を0.2部加え、更に30分間反応させ、次いで200℃に昇温し、5 Torrの減圧下で脱揮し、ペレット化した。得られた乳酸系ポリマーの重量平均分子量は151,000（ポリスチレン換算）であった。

【0089】【実施例1】参考例1で得られた乳酸系ポリマーを、径6mmのサーキュラーダイより180℃で押し出し、直径8mmのチューブ状のフィルムし、これに肥料の溶出口となる溶出紐として径0.8mmのセルローズ紐を挿入し、さらに、尿素52部、塩化カリウム48部の混合物を導入した。これを25℃の空气中で冷却しながら延伸し、最終的に径7mmのチューブにし、長さ10mm毎に180℃の熱板で熱融着し、融着部を切断しさらに冷たい空气中にて冷却し、カプセル肥料を作製した。

【0090】カプセルの厚みは25μmであった。このカプセル肥料の窒素、カリの各成分の含有率は24.0％、25.0％であった。このカプセル肥料を水分80％を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表1に示す。

【0091】【実施例2】参考例2で得られた乳酸系ポリマーを、50mm単軸押出機を用いて、シリンダー温度180～200℃、吐出量20kg/時間、幅60mm、巻き取り速度15m/分と、25m/分の条件で、30μmと、20μmの乳酸系ポリマーのフィルムを作製した。

【0092】このフィルムを直径約5mmのチューブになるようにヒートシールし、このチューブ内に肥料溶出紐として径0.9mmのポリビニルアルコール製の紐を挿入し、更に、硝酸カリウム30部、第二リン酸アンモニウム17部、第一リン酸カリウム30部、硝酸アンモニウム23部の混合物をチューブに詰め、長さ10mm毎に180℃の熱板で熱融着し、融着部を切断しさらに冷たい空气中にて冷却し、カプセル肥料を作製した。

【0093】このカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は16.0％、11.0％、20.0％であった。このカプセル肥料を水分80％を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表1に示す。

【0094】【実施例3】参考例3で得られた乳酸系ポリマーを、径6mmのサーキュラーダイより180℃で押し出し、直径8mmのチューブ状のフィルムし、これに肥料溶出紐として径0.5mmのレーヨン紐を3本挿入し、尿素10部、硝酸アンモニウム13部、塩化カリ

ウム24部、第一リン酸アンモニウム38部、水15部よりなる50℃の肥料スラリーを注入した。

【0095】これを冷たい空气中で冷却しながら延伸し、最終的に径6mmのチューブにし、長さ8mm毎に180℃の熱板で熱融着し、融着部を切断しさらに冷たい空气中にて冷却し、カプセル肥料を作製した。カプセルの厚みは30μmであった。このカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は14.0%、10.2%、12.6%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表1に示す。

【0096】【実施例4】乳酸系ポリマーとしてポリ乳酸（ビュラック社製、重畳平均分子量157,800（ポリスチレン換算））を使用し、押し出し条件でカプセルの厚みを50μmにする以外は、実施例3と同様の方法で緩効性カプセル肥料を作製した。このカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は13.8%、10.0%、12.4%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表1に示す。

【0097】【実施例5】乳酸系ポリマーとして、ポリビニルアルコールの粉末を10%ドライブレンドした参考例2で得られた乳酸系ポリマーを使用する以外は、実施例1と同様の方法で緩効性カプセル肥料を作製した。このカプセル肥料の窒素、カリの各成分の含有率は23.5%、24.0%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表2に示す。

【0098】【実施例6】乳酸系ポリマーとして、リン酸三カリウムの粉末を5%、塩化カリウムの粉末を5%ドライブレンドした参考例2で得られた乳酸系ポリマーを使用する以外は、実施例1と同様の方法で緩効性カプセル肥料を作製した。このカプセル肥料の窒素、カリの各成分の含有率は23.0%、24.5%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表2に示す。

【0099】【比較例1】乳酸系ポリマーの代わりにポリエチレンを使用する以外は、実施例3と同様の方法で緩効性カプセル肥料を作製した。このカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は13.7%、9.8%、12.3%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表3に示す。なお、このカプセルは生分解せず、半年後もそのまま残っていた。

【0100】【比較例2】参考例2で得られた乳酸系ポリマーを、メチルエチルケトン（MEK）の15%溶液として縦型噴流式の流動床で直径2mmの無機の肥料粒に被覆した。流動床中の乾燥温度80～100℃、0.5時間の条件で、塩化カリウム26部、硝酸アンモニウム22部、第一リン酸アンモニウム52部から成る顆粒状肥料85部に、乳酸系ポリマー15部になるように被覆した。

【0101】得られたカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は14.0%、13.3.5%、14.0%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表3に示す。

【0102】【比較例3】参考例3で得られた乳酸系ポリマーと肥料とを、60部対40部になるようにニーダーによって混練した。混練温度は160℃、混練速度は2kg/時間で行った。混練後は直径約3mmのストランド状に取り出した。取り出したストランドをベレタイザーで、長さ4mmに切断にした。肥料としては塩化カリウム、硝酸アンモニウム、第一リン酸アンモニウムを、それぞれ26部、22部、52部の比率で使用した。

【0103】得られたカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は13.5%、13.5%、14.0%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表3に示す。

【0104】【比較例4】参考例3で得られた乳酸系ポリマーを、径6mmのサーキュラーダイより180℃で押し出し、直径8mmのチューブ状のフィルムし、これに尿素54部、塩化カリウム48部よりなる顆粒状の肥料を注入した。これを25℃の空气中で冷却しながら延伸し、最終的に径6mmのチューブにし、長さ10mm毎に180℃の熱板で熱融着し、融着部を切断しさらに冷たい空气中にて冷却し、カプセル肥料を作製した。カプセルの厚みは30μmであった。

【0105】得られたカプセル肥料の窒素、リン、カリの各成分の含有率は25.0%、24.0%であった。このカプセル肥料を水分80%を含有する土壌中に入れ、溶出肥料成分の経時変化を調べた結果を表3に示す。なお、得られたカプセルにはエアが多量入っており、浮き上がり、肥料の放出は不十分であった。

【0106】

【表1】

		肥効成分溶出率 (%)					
時間 (週)		0	2	4	8	12	20
実施例 1	窒 素	0	13	37	87	95	98
	リ ン	0	0	0	0	0	0
	カ リ	0	12	36	86	93	97
実施例 2	窒 素	0	20	48	91	97	99
	リ ン	0	19	47	90	95	98
	カ リ	0	19	46	90	97	99
実施例 3	窒 素	0	10	28	69	87	92
	リ ン	0	11	27	67	88	93
	カ リ	0	9	30	69	86	91
実施例 4	窒 素	0	0	15	60	88	95
	リ ン	0	1	16	58	89	94
	カ リ	0	0	14	59	90	95

【0107】

* * 【表2】

		肥効成分溶出率 (%)					
時間 (週)		0	2	4	8	12	20
実施例 5	窒 素	0	16	46	90	96	98
	リ ン	0	0	0	0	0	0
	カ リ	0	15	45	89	94	98
実施例 6	窒 素	0	17	48	92	97	99
	リ ン	0	0	0	0	0	0
	カ リ	0	16	47	90	95	99

【0108】

【表3】

		肥効成分放出率 (%)					
時間/(週)		0	2	4	8	12	20
比較例 1	窒 素	0	0	0	0	0	0
	リ ン	0	0	0	0	0	0
	カ リ	0	0	0	0	0	0
比較例 2	窒 素	0	85	98	100	100	100
	リ ン	0	83	97	100	100	100
	カ リ	0	80	98	100	100	100
比較例 3	窒 素	0	98	100	100	100	100
	リ ン	0	96	100	100	100	100
	カ リ	0	97	100	100	100	100
比較例 4	窒 素	0	0	2	4	7	7
	リ ン	0	0	0	0	0	0
	カ リ	0	0	1	2	6	6

【0109】

【発明の効果】本発明は、成形が容易で肥料の放出量及び放出期間の制御が可能で、十分な量の肥料を一度に施肥でき、しかも肥料被覆材が分解して環境中に残留することがなく、その被覆材による発芽・発育阻害がない、

且つ、ポリマーとして乳酸系ポリマーを使用したときには、生じた有機酸の作用によって、雑菌の繁殖も抑制できる。優れた生分解性緩効性カプセル肥料、及びその製造法を提供できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.